

BEST AVAILABLE COPY

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Gas barrier film manufacturing method using chemical vapor deposition technique - involves forming thin silicon oxide gas barrier film on a high polymer film, using plasma generated by liquid organosilicon compounds at a predetermined pressure

PRIORITY-DATA: 1998JP-0059464 (March 11, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11256338 A	September 21, 1999	N/A	006	C23C 016/42

INT-CL (IPC): C23C016/42

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11256338A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A thin silicon dioxide film is formed on the top of a high polymer film by CVD using the plasma generated from raw material containing organosilicon compound. The organosilicon compound is in the liquid state at temperatures 20-150 deg. C and the plasma is generated under a pressure of 600- 1520 Torrs, such that the film is made to contain SiO_x where x=1.0-2.0.

USE - For manufacturing gas barrier films especially films with oxygen barrier or water vapor barrier properties.

ADVANTAGE - By performing suitable preprocessing and/or post processing, films with excellent gas barrier property, high transparency are produced using simple technique.

DESCRIPTION OF DRAWING - The figure shows explanatory drawing of atmospheric pressure plasma processing apparatus for enforcing gas barrier film manufacturing method.

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

NOVELTY - A thin silicon dioxide film is formed on the top of a high polymer film by CVD using the plasma generated from raw material containing organosilicon compound. The organosilicon compound is in the liquid state at temperatures 20-150 deg. C and the plasma is generated under a pressure of 600- 1520 Torrs, such that the film is made to contain SiO_x where x=1.0-2.0.

Basic Abstract Text - ABTX (4):

DESCRIPTION OF DRAWING - The figure shows explanatory drawing of atmospheric pressure plasma processing apparatus for enforcing gas barrier film manufacturing method.

Title - TTX (1):

Gas barrier film manufacturing method using chemical vapor deposition technique - involves forming thin silicon oxide gas barrier film on a high polymer film, using plasma generated by liquid organosilicon compounds at a predetermined pressure

Standard Title Terms - TTX (1):

GAS BARRIER FILM MANUFACTURE METHOD CHEMICAL DEPOSIT TECHNIQUE FORMING THIN SILICON OXIDE GAS BARRIER FILM HIGH POLYMER FILM PLASMA GENERATE LIQUID

Details Text Image HTML CIT+Abstract+KWIC

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-256338

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.⁸

C 2 3 C 16/42

識別記号

F I

C 2 3 C 16/42

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-59464

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月11日

(71) 出願人 000006208

三菱重工株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 別所 正博

愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地

三菱重工株式会社名古屋研究所内

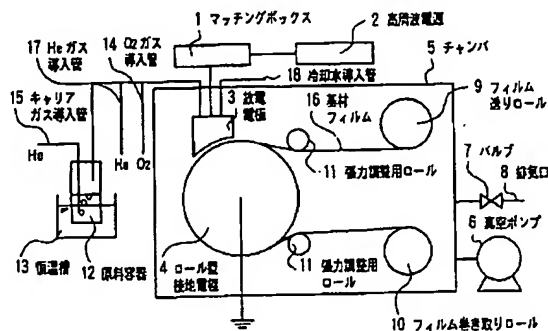
(74) 代理人 弁理士 萩原 亮一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガスバリア性に優れ、透明性も高く、さらに安定した品質のガスバリア性フィルムを、大気圧下のプロセスで操作性よく容易に製造することができるガスバリア性フィルムの製造方法を提供すること。

【解決手段】 高分子フィルム上に、20～150℃の温度域において液体である有機珪素化合物を原料として、600～1520 Torr の圧力で発生するプラズマを用いたCVD法により、 SiO_x ($x=1.0\sim 2.0$) で表される酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させることを特徴とするガスバリア性フィルムの製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子フィルム上に、20～150℃の温度域において液体である有機珪素化合物を原料として、600～1520 Torrの圧力下で発生するプラズマを用いたCVD法により、 SiO_x ($x=1.0\sim 2.0$) で表される酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させることを特徴とするガスバリア性フィルムの製造方法。

【請求項2】 酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させるに先立ち、高分子フィルムに、該高分子フィルム表面に付着した汚れ物質の除去、表面活性化のための前処理を施すことを特徴とする請求項1に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

【請求項3】 酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させた後に、後処理として O_2 プラズマ処理を行うことを特徴とする請求項1又は2に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

【請求項4】 前記薄膜の厚みが5～200 nmの範囲であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のガスバリア性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はガスバリア性フィルム、特に酸素バリア性及び／又は水蒸気バリア性に優れたガスバリア性フィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ガスバリア性に優れたフィルムとして、各種フィルム上にアルミニウムを積層したもの、ポリビニリデン樹脂やポリビニリデンポリアクリル酸共重合体樹脂をコーティングしたもの、あるいは SiO_x 等の薄膜をコーティングしたものなどが知られている。これらのうち SiO_x 等の薄膜を形成させたガスバリア性フィルムの製造方法としては、各種フィルム上に真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、減圧プラズマCVD等の方法が挙げられる。真空蒸着法による高分子フィルム上への酸化珪素薄膜の好ましい製造方法としては、金属を加熱して気相で酸素と反応させる反応蒸着法、電子線により酸化珪素を蒸着源とする電子ビーム蒸着法、珪素又は酸化珪素を加熱し、必要に応じて気相で酸素と反応させる電子ビーム反応蒸着法がある。また、減圧プラズマCVD法によるガスバリア性フィルムの製造方法としては、原料の有機珪素化合物をプラズマ中に導入することにより無機の酸化珪素とする方法がよく知られている。このとき原料として使用される有機珪素化合物として具体的には、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、テトラメトキシシラン、メトキシトリメチルシラン、テトラメチルシラン、トリフェニルシラン、ヘキサメチルトリシロキサン、テトラクロロシラン、トリクロロメチルシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロ

シラン、ジメチルクロロシランなどが挙げられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記の従来技術のうち真空蒸着、スパッタリング又はイオンプレーティングによる方法はいずれも固体の原料を使用するため、操作性が悪かったり、原料が高価で経済性が悪いという問題点を有している。また、いずれの方法も 10^{-1} Torr以上の高い真空度を要する真空プロセスであるため、減圧用の真空設備が必要であったり、真空度に見合ったシール性を確保する必要があるため、設備コスト（インシャルコスト）やランニングコストが高いという問題点がある。本発明はこのような従来技術の問題点を解決し、酸素ガスバリア性及び水蒸気バリア性に優れ、透明性も高く、さらに安定した品質のガスバリア性フィルムを、高度の真空設備を必要としない大気圧下のプロセスで操作性よく容易に製造することができるガスバリア性フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は高分子フィルム上に、20～150℃の温度域において液体である有機珪素化合物を原料として、600～1520 Torrの圧力下で発生するプラズマを用いたCVD法により、 SiO_x ($x=1.0\sim 2.0$) で表される酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させることを特徴とするガスバリア性フィルムの製造方法である。

【0005】 本発明の方法においては、酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させるに先立ち、高分子フィルムに、該高分子フィルム表面に付着した汚れ物質の除去、表面活性化のための前処理としてオゾン処理、紫外線処理、コロナ放電やAr、He、 N_2 、 O_2 等の単一又は混合雰囲気下でのプラズマ処理を単独で又は複数種組み合わせる施すのが好ましい。中でも O_2 プラズマ処理が好適である。また、酸化珪素を主成分とする薄膜を形成させた後に、後処理として O_2 プラズマ処理を行うことにより未反応原料の酸化を促進させ、コーティング膜の組成をさらに均一化させることができる。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の方法において、ガスバリア性を有するコーティング膜の原料として使用する20～150℃の温度域において液体である有機珪素化合物とは、20～150℃の範囲内の少なくとも一部で液体である化合物を意味し、具体的な化合物の例としてはテトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、テトラメトキシシラン、メトキシトリメチルシラン、テトラメチルシラン、ヘキサメチルトリシロキサン、テトラクロロシラン、トリクロロメチルシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルクロロシランなどを挙げることができるが、特に好ましい化合物としてヘキサメチルジシロキサン（HMDSO： $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}_2$ ：沸点100

℃)がある。

【0007】本発明で基材として使用する高分子フィルムの例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン-6、ナイロン-66、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらの高分子フィルムには添加剤、例えば可塑剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤等が含まれていてもよい。

【0008】次に、本発明の方法によるガスバリア性フィルムの一般的な製造方法を示す。先ず必要により、プラズマCVD法による薄膜の形成に先立って、真空容器中で高分子フィルムにコロナ放電処理、Ar、He、N₂、O₂などによるプラズマ処理等の前処理を施し、高分子フィルムの汚れ物質の除去や表面の活性化を行う。これによって、高分子フィルムとコーティング膜との接着性を向上させることができる。処理条件は、それぞれの処理方法について、それぞれ最適条件を設定すればよいが、最も一般的な方法であるO₂プラズマ処理の標準的な例を表1に示す。

【0009】次いで、必要により前処理を施した高分子フィルムに、前記の有機珪素化合物をAr、Heなどの不活性ガスをキャリアガスとして供給し、600～1520 Torr、好ましくは760±10 Torrの大気圧又はその近傍の圧力下で行う大気圧プラズマCVD法によりコーティングを行い、高分子フィルム上にSiO_x (x=1.0～2.0)で表される酸化珪素を主成分*

表1 処理条件

工 程	圧 力 (Torr)	処理時間 (sec)	処理温度 (°C)	ガス供給量 (ml/min)	印加電力 (W)
前処理	600 ～1520	0.1 ～10	10 ～40	O ₂ :2～30 He:500～3000	20 ～500
コーティング 処理	600 ～1520	1 ～5	10 ～40	O ₂ :2～30 He:500～3000 HMDSO: 0.2～25	20 ～500
後処理	600 ～1520	0 ～10	10 ～40	O ₂ :2～30 He:500～3000	20 ～500

【0014】

【実施例】以下実施例により本発明の方法をさらに具体的に説明する。

(実施例1) 図1は本発明方法を実施するための大気圧プラズマ処理装置の概要を示す説明図である。幅150 mm、厚さ30 μmの二軸延伸PET (ポリエチレンテ※

*とする薄膜を形成させる。

【0010】本発明の方法における大気圧プラズマCVD法は、マッチングボックスを通して交流電源と接続される放電電極と接地電極を兼ねるロール型電極との間に交流電界を印加し、600～1520 Torrの大気圧又はその近傍の圧力下でグロー放電を発生させることが可能な大気圧プラズマ処理装置を使用して、高分子フィルム表面に操作性よく簡単にガスバリア性コーティング膜を形成させる方法である。前記放電電極は導電体表面に誘電体を被覆して形成したもので、誘電体としてはAl₂O₃が好適である。

【0011】ガスバリア性コーティング膜である酸化珪素を主成分とする薄膜の厚み範囲は5～200 nm、好ましくは20～130 nm、さらに好ましくは40～60 nmである。厚みが5 nm未満ではガスバリア効果が十分ではなく、また、200 nmを超えると表面にクラックを生じやすくなりバリア性が低下する。

【0012】さらに、大気圧プラズマCVD法による薄膜の形成後に、後処理としてO₂プラズマ処理を行うことにより未反応原料の酸化を促進させ、コーティング膜の組成をさらに均一化させることができる。本発明における前処理、コーティング処理及び後処理の標準的な条件を表1に示す。

【0013】

【表1】

※レフタレート) フィルムを供試体として図1に示す形式の試験装置を使用し、表2の条件でコーティングフィルムを作製し、性能評価を行った。作製した試料は表3に示す試料No. 1～10の10種類である。

【0015】

【表2】

表2 処理条件

工 程	圧 力 (Torr)	処理時間 (sec)	処理温度 (°C)	ガス供給量 (ml/min)	印加電力 (W)
前処理	760	1	30	O ₂ : 10 He: 2000	200
コーティング 処理	760	1~5	30	O ₂ : 5~20 He: 2000 HMDSO: 5	50 ~300
後処理	760	1	30	O ₂ : 10 He: 2000	200

【0016】試験は先ず図1に示した装置のフィルム送りロール9に処理を行う基材フィルム16を装着し、フィルム端部を張力調整用ロール11、ロール型接地電極4、張力調整用ロール11を介してフィルム巻き取りロール10に固定する。放電電極3と冷却水により冷却しているロール型接地電極4（冷却系統は図示省略）との距離を0.5~20mmに各部での距離が等しくなるように調整した後、チャンバ5内を排気用の真空ポンプ6を用いて0.1Torr程度まで排気した。次いでチャンバ5内にHeガス導入管17からHeガスを大気圧になるまで導入した。

【0017】図2は図1の大気圧プラズマ処理装置のプラズマ処理部の拡大図である。図2に示すように放電電極3は絶縁体21に挟まれた導電体19の表面を誘電体20で被覆した構造であり、電極間の距離が変わらないようロール型接地電極4に沿って湾曲した形状とし、導入したガスが放電部に効率よく供給されるようなスリット部22が形成されている。また、図示していないが冷却水を通水できる構造となっている。

【0018】その後、放電電極3とロール型接地電極4にマッチングボックス1を介して13.56MHzの高周波を所定の電力で供給し、先ずHe雰囲気下でグロープラズマを発生させた。次いで原料である有機珪素化合物としてヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）を使用し、所定量のHe及びO₂ガスとともに760Torrの圧力下に、スリット部22からプラズマ内に供給した。液体であるHMDSOの供給はHMDSOを入れた容器12にキャリアガス導入管15からHeガスを導入してバブリングさせ、このHeガスをキャリアガスとしてHMDSOを搬送させるようにした。処理中のHeガスとO₂ガスの比率はHeガス導入管17からのHeガスとO₂ガス導入管14からのO₂ガスにより調整した。また、フィルム処理の際のフィルム送り速度は0.1~0.5m/minとした。

【0019】前処理は次のように行った。すなわち、コ*

ーティング処理を行う前の基材フィルム16を、コーティングのときと同様にフィルム送りロール9に装着し、張力調整用ロール11、ロール型接地電極4、張力調整用ロール11を介してフィルム巻き取りロール10に固定し、チャンバ5内を0.1Torr程度まで十分排気した。次いでO₂ガス導入管14からO₂ガスを10ミリリットル/minの流量で導入し、13.56MHzの高周波を100Wの電力で供給しプラズマを発生させ、フィルム送り速度0.5m/minとして1秒間O₂プラズマ処理した。

【0020】後処理は、コーティング処理後のフィルムを前処理と同様の方法でO₂プラズマ処理することによって行った。なお本実施例においては、フィルム巻き取りロール10に巻き取られた前処理後のフィルムは、フィルム送りロール9、フィルム巻き取りロール10を逆方向回転させて再度フィルム送りロール9に巻き取ったあと、前記によりコーティング処理を行った。また、後処理も同様に行った。

【0021】作製したガスバリア性フィルムの試料について、酸素透過率測定装置（MOCON社製、OX-TRAN100）を使用して酸素透過量を測定し酸素ガスバリア性を評価するとともに、JIS-Z0208に準拠して水蒸気透過量の測定を行い水蒸気バリア性を評価した。また、透明性については全光線透過率を測定し、透過率が60%以上のものを透明性◎、40%以上60%未満のものを○、40%未満のものを×として評価した。

【0022】作製した試料の作製条件等を表3に、性能評価試験結果を表4、図3及び図4に示す。表4の試料No. 0は比較のため未処理のPETフィルムのガスバリア性を示したものである。図3は前処理及び後処理の効果を比較したものであり、No. 1~3を比較すると、前処理を行わないでコーティング処理を施した場合（No. 1）、ガスバリア性の向上が認められるものの、その効果は小さく、前処理を行ったNo. 2と比較

するとガスバリア性が劣ることがわかる。このことから、前処理がガスバリア性の向上に有効な処理であることが確認できる。また、後処理を施したNo. 3ではさらにガスバリア性が向上している。

【0023】次に他の条件は一定として印加電力を変化させた場合（No. 3～5）では、50Wで処理を行ったNo. 4のガスバリア性が低い、これは膜厚が20nmと薄いためである。また、処理時間を変化させた例（No. 3、7、8）では、処理時間の長いNo. 7及び8のガスバリア性が悪い、これは膜厚が厚すぎて、表面にクラックが生じやすくなったためである。

【0024】次に、導入するO₂ ガス流量を変化させた場合（No. 3、9、10）、ガス流量の変化によって*

*バリア性に大きな変化は見られず、いずれも良好なガスバリア性を示した。図4はNo. 3～10の試料について、コーティングした膜厚に対してO₂ 及び水蒸気のバリア性を比較したものである。膜厚が40～60nmの場合、良好なガスバリア性を示しているが、膜厚がそれ以上厚くなるとバリア性が低下する。これは膜が厚いため表面にクラックを生じやすくなりバリア性が低下するためであると思われる。以上の結果より、ガスバリア性が効果的に作用する膜厚みは40～60nm近辺である。

【0025】

【表3】

表3 試験条件

試料 No.	前処理 の有無	コーティング処理								後処理 の有無
		圧 力 (Torr)	流量 (ml/min)		印加電力 (W)	温 度 (℃)	時 間 (sec)	膜 厚 (nm)	SiO ₂ の x の値	
			H e	O ₂						
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	無	760	2000	10	200	30	1	50	1.72	無
2	有	760	2000	10	200	30	1	50	1.69	無
3	有	760	2000	10	200	30	1	50	1.92	有
4	有	760	2000	10	50	30	1	20	1.94	有
5	有	760	2000	10	100	30	1	40	1.94	有
6	有	760	2000	10	300	30	1	60	1.92	有
7	有	760	2000	10	200	30	3	130	1.90	有
8	有	760	2000	10	200	30	5	200	1.89	有
9	有	760	2000	5	200	30	1	50	1.87	有
10	有	760	2000	20	200	30	1	50	1.99	有

(コーティング処理時のHMD SOは 5 ml/min)

前処理条件: 印加電力 100W、酸素ガス流量 10 ml/min、処理温度 30℃、処理時間 1 sec

後処理条件: 印加電力 100W、酸素ガス流量 10 ml/min、処理温度 30℃、処理時間 1 sec

【0026】

※ ※【表4】

表4 性能評価結果

試料 No.	酸素透過量 (ml/m ² /day)		水蒸気透過量 (g/m ² /day)		透明性
	直後	10日後	直後	10日後	
0	63.5	—	45.0	—	—
1	25.0	26.0	20.2	20.5	◎
2	5.2	4.5	4.6	3.9	◎
3	1.4	1.4	2.6	2.7	◎
4	5.6	6.0	7.1	7.3	◎
5	1.6	1.6	2.8	2.8	◎
6	1.5	1.5	2.8	2.9	◎
7	11.0	11.9	9.1	9.0	○
8	25.7	28.1	21.1	24.9	○
9	1.3	1.2	2.5	2.5	◎
10	1.3	1.5	2.4	2.6	◎

試料No. 0は未処理のPETフィルム

【0027】

★近傍の圧力で発生させたグロープラズマを用いたCVD

【発明の効果】本発明の方法によれば、高分子フィルム

法により酸化珪素膜を比較的簡単に操作性よく形成させることができる。また、適切な前処理及び／又は後処理

上に液体の有機珪素化合物を原料として大気圧及びその★50

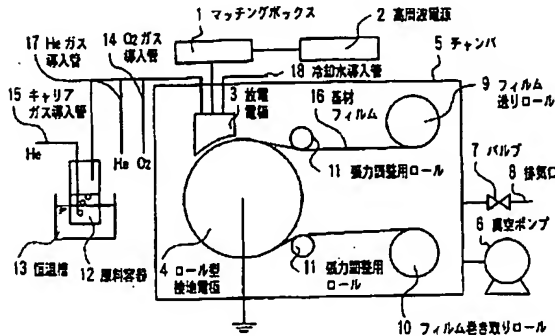
9

を行うことにより、さらにガスバリア性に優れたフィルムを製造することが可能であり、これらのフィルムのガスバリア性は時間経過による性能の低下もみられない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するための大気圧プラズマ処理装置の概要を示す説明図。

【図1】



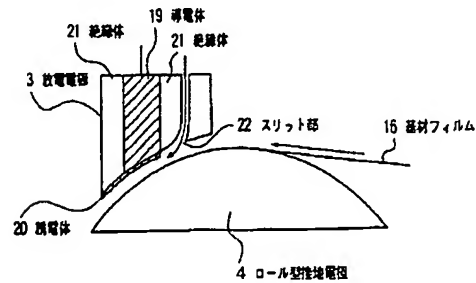
10

【図2】図1の大気圧プラズマ処理装置のプラズマ処理部の拡大図。

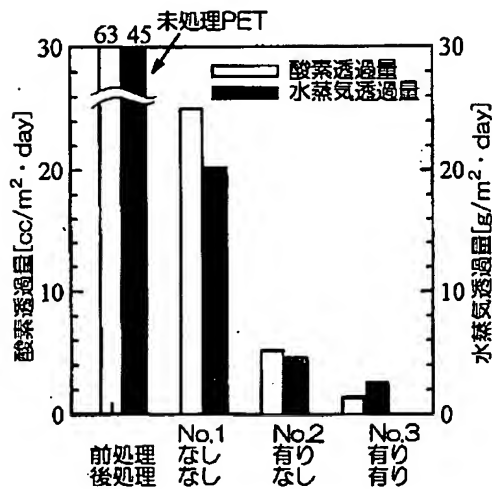
【図3】実施例における前処理及び後処理の有無とガスバリア性との関係を示す図。

【図4】実施例におけるコーティング膜厚とガスバリア性との関係を示す図。

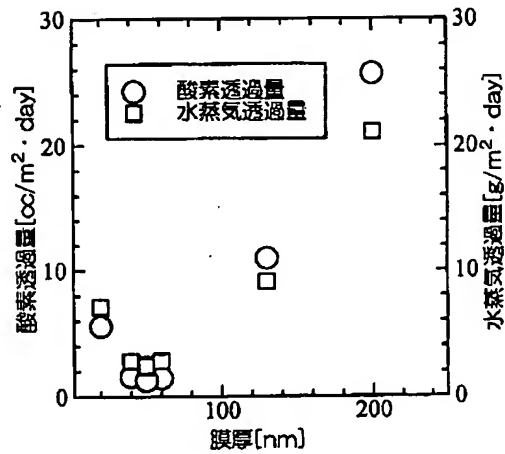
【図2】



【図3】



【図4】



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a gas barrier property film excellent in a gas barrier property film especially oxygen barrier property, and/or steam barrier property.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, what coated thin films, such as what carried out the laminating of the aluminum, a thing which coated polyvinylidene resin and the poly vinylidene polyacrylic acid copolymer resin, or SiOx, on [various] the film as a film excellent in gas barrier property is known. As the manufacture approach of a gas barrier property film of having made thin films, such as SiOx, forming among these, approaches, such as vacuum deposition, sputtering, ion plating, and reduced pressure plasma CVD, are mentioned on [various] a film. As the desirable manufacture approach of the oxidation silicon thin film to the high polymer film top by the vacuum deposition method, a metal is heated, the reaction vacuum deposition made to react with oxygen, the electron beam vacuum deposition which makes oxidation silicon the source of vacuum evaporation with an electron ray, silicon, or oxidation silicon is heated by the gaseous phase, and there are oxygen and electron beam reaction vacuum deposition made to react by the gaseous phase if needed. Moreover, the approach of using as inorganic oxidation silicon by introducing the organosilicon compound of a raw material into the plasma as the manufacture approach of the gas barrier property film by the reduced pressure plasma-CVD method is learned well. Specifically, a tetra-ethoxy silane, methyl triethoxysilane, hexa methyl disiloxane, a tetramethoxy silane, a methoxy trimethyl silane, a tetramethylsilane, a triphenyl silane, hexa methyl trisiloxane, tetra-chlorosilane, TORIKURORO methylsilane, trimethylchlorosilane, dimethyldichlorosilane, dimethyl chlorosilane, etc. are mentioned as an organosilicon compound used as a raw material at this time.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Among the aforementioned conventional techniques, in order that each approach by vacuum deposition, sputtering, or ion plating may use a solid raw material, its operability is bad or it has the trouble that a raw material is expensive and economical efficiency is bad. Moreover, since the vacuum facility for reduced pressure needs to be required since any approach is the vacuum process which requires the high degree of vacuum of 10 to 1 or more Torrs, or it is necessary to secure the seal nature corresponding to a degree of vacuum, there is a trouble that facility cost (initial cost) and a running cost are high. This invention solves the trouble of such a conventional technique, and it excels in oxygen gas barrier property and steam barrier property, and transparency is also high and it aims at offering the manufacture approach of a gas barrier property film that the gas barrier property film of the quality stabilized further can be easily manufactured with sufficient operability in the process under the atmospheric pressure which does not need an advanced vacuum facility.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention is the manufacture approach of the gas barrier property film characterized by making the thin film which uses as a principal component the oxidation silicon expressed with SiO_x ($x=1.0-2.0$) form in a 20-150-degree C temperature region on a high polymer film by using as a raw material the organosilicon compound which is a liquid with the CVD method using the plasma generated under the pressure of 600 - 1520Torr.

[0005] as pretreatment for removal of the dirt matter which preceded making the thin film which uses oxidation silicon as a principal component form in the approach of this invention, and adhered to this high polymer film front face at the high polymer film, and surface-activity-izing -- ozonization, ultraviolet treatment, corona discharge, Ar, helium and N_2 , and O_2 etc. -- the plasma treatment under a single or a mixed ambient atmosphere -- independent -- or it is desirable to combine two or more sorts and to give. It is O_2 especially. Plasma treatment is suitable. Moreover, after making the thin film which uses oxidation silicon as a principal component form, it is O_2 as after treatment. Oxidation of an unreacted raw material can be promoted and the presentation of the coating film can be made to equalize further by performing plasma treatment.

[0006]

[Embodiment of the Invention] In the 20-150-degree C temperature region used in the approach of this invention as a raw material of the coating film which has gas barrier property, with the organosilicon compound which is a liquid The compound which is a liquid at least in the part within the limits of 20-150 degrees C is meant. As an example of a concrete compound, a tetra-ethoxy silane, methyl triethoxysilane, Hexa methyl disiloxane, a tetramethoxy silane, a methoxy trimethyl silane, Although a tetramethylsilane, hexa methyl trisiloxane, tetra-chlorosilicane, TORIKURORO methylsilane, trimethylchlorosilane, dimethyldichlorosilane, dimethyl chlorosilicane, etc. can be mentioned There is hexa methyl disiloxane ($\text{HMDSO}:\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$: 100 degrees C of boiling points) as a desirable compound especially.

[0007] As an example of the high polymer film used as a base material by this invention, polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate, nylon 6, Nylon 66, polyvinyl alcohol, etc. are mentioned. An additive, for example, a plasticizer, an antistatic agent, lubricant, an ultraviolet ray absorbent, etc. may be contained in these high polymer films.

[0008] Next, the general manufacture approach of the gas barrier property film by the approach of this invention is shown. formation of the thin film according to a plasma-CVD method by the need first -- preceding -- the inside of a vacuum housing -- a high polymer film -- corona discharge treatment, Ar, helium and N_2 , and O_2 etc. -- plasma treatment to depend is pretreated and removal of the dirt matter of a high polymer film and surface activation are performed. By this, the adhesive property of a high polymer film and the coating film can be raised. Processing conditions are O_2 which is the most general approach although what is necessary is just to set up optimum conditions about each art, respectively. The standard example of plasma treatment is shown in Table 1.

[0009] Subsequently, coating is performed to the high polymer film which pretreated as occasion demands by the atmospheric-pressure plasma-CVD method for supplying inert gas, such as Ar and helium, as carrier gas, and performing the aforementioned organosilicon compound under the atmospheric pressure of 760×10 Torr, or the pressure of the near preferably 600 to 1520 Torr, and the thin film which uses as a principal component the oxidation silicon expressed by SiO_x ($x=1.0-2.0$) on a high polymer film is made to form.

[0010] The atmospheric-pressure plasma-CVD method in the approach of this invention is an approach of impressing alternating current electric field between the discharge electrode connected with AC power supply through a matching box, and the roll mold electrode which serves both as an earth electrode, using the atmospheric-pressure plasma treatment equipment which can generate glow discharge under the atmospheric pressure of 600 - 1520Torr, or the pressure of the near, and making the gas barrier property coating film forming in a high polymer film front face with sufficient operability simply. Said discharge electrode is what covered and formed the dielectric in the conductor front face, and is aluminum 2O_3 as a dielectric. It is suitable.

[0011] The 20-130nm of the thickness range of 5-200nm of the thin film which uses as a principal

component the oxidation silicon which is the gas barrier property coating film is 40-60nm still more preferably preferably. If the gas barrier effectiveness of thickness exceeds 200nm in less than 5nm rather than it is [and] enough, it will become easy to produce a crack on a front face, and barrier property will fall to it.

[0012] Furthermore, it is O₂ as after treatment after formation of the thin film by the atmospheric pressure plasma-CVD method. Oxidization of an unreacted raw material can be promoted and the presentation of the coating film can be made to equalize further by performing plasma treatment. The standard conditions of pretreatment in this invention, coating processing, and after treatment are shown in Table 1.

[0013]

[Table 1]

表1 処理条件

工 程	圧 力 (Torr)	処理時間 (sec)	処理温度 (°C)	ガス供給量 (ml/min)	印加電力 (W)
前処理	600 ～1520	0.1 ～10	10 ～40	O ₂ : 2～30 He: 500～3000	20 ～500
コーティング 処理	600 ～1520	1 ～5	10 ～40	O ₂ : 2～30 He: 500～3000 HMDSO: 0.2～25	20 ～500
後処理	600 ～1520	0 ～10	10 ～40	O ₂ : 2～30 He: 500～3000	20 ～500

[0014]

[Example] An example explains the approach of this invention still more concretely below.

(Example 1) Drawing 1 is the explanatory view showing the outline of the atmospheric pressure plasma treatment equipment for enforcing this invention approach. The testing device of the format shown in drawing 1 by making a biaxial-stretching PET (polyethylene terephthalate) film with a width of face [of 150mm] and a thickness of 30 micrometers into a specimen was used, the coating film was produced on condition that Table 2, and the performance evaluation was performed. The produced sample is ten kinds of sample No.1-10 shown in Table 3.

[0015]

[Table 2]

表2 処理条件

工 程	圧 力 (Torr)	処理時間 (sec)	処理温度 (℃)	ガス供給量 (ml/min)	印加電力 (W)
前処理	760	1	30	O ₂ : 10 He : 2000	200
コーティング 処理	760	1~5	30	O ₂ : 5~20 He : 2000 HMDSO : 5	50 ~300
後処理	760	1	30	O ₂ : 10 He : 2000	200

[0016] A trial equips with the base material film 16 which processes on the film advance roll 9 of the equipment first shown in drawing 1, and fixes a film edge to the film rolling-up roll 10 through the roll 11 for tension adjustment, the roll mold earth electrode 4, and the roll 11 for tension adjustment. After adjusting the distance of a discharge electrode 3 and the roll mold earth electrode 4 (a cooling system is an illustration abbreviation) cooled with cooling water so that the distance in each part may become equal at 0.5-20mm, the inside of a chamber 5 was exhausted to 0.1Torr extent using the vacuum pump 6 for exhaust air. Subsequently, it introduced until it became atmospheric pressure from helium gas installation tubing 17 about helium gas in the chamber 5.

[0017] Drawing 2 is the enlarged drawing of the plasma treatment section of the atmospheric pressure plasma treatment equipment of drawing 1. As shown in drawing 2, a discharge electrode 3 is the structure which covered with the dielectric 20 the front face of the conductor 19 inserted into the insulator 21, and the slit section 22 which is made into the configuration which curved along with the roll mold earth electrode 4 so that an inter-electrode distance might not change and by which the introduced gas is efficiently supplied to the discharge section is formed. Moreover, although not illustrated, it has structure which can let cooling water flow.

[0018] Then, the 13.56MHz RF was supplied to the discharge electrode 3 and the roll mold earth electrode 4 with predetermined power through the matching box 1, and the glow plasma was first generated under helium ambient atmosphere. Subsequently, hexa methyl disiloxane (HMDSO) is used as an organosilicon compound which is a raw material, and it is helium and O₂ of the specified quantity. The bottom of the pressure of 760Torr(s) was supplied in the plasma from the slit section 22 with gas. Supply of HMDSO which is a liquid introduces and carries out bubbling of the helium gas to the container 12 into which HMDSO was put from the carrier gas installation tubing 15, and it was made to make HMDSO convey by making this helium gas into carrier gas. helium gas under processing, and O₂ The ratio of gas is helium gas from helium gas installation tubing 17, and O₂. O₂ from the gas installation tubing 14 Gas adjusted. Moreover, the film advance rate in the case of film processing was made into 0.1 - 0.5 m/min.

[0019] Pretreatment was performed as follows. That is, the film advance roll 9 was equipped with the base material film 16 before performing coating processing like the time of coating, it fixed to the film rolling-up roll 10 through the roll 11 for tension adjustment, the roll mold earth electrode 4, and the roll 11 for tension adjustment, and the inside of a chamber 5 was enough exhausted to 0.1Torr extent. Subsequently, O₂ The gas installation tubing 14 to O₂ Gas is introduced by the flow rate of 10ml / min, a 13.56MHz RF is supplied with the power of 100W, the plasma is generated, and it is for [O₂] 1 second as film advance rate 0.5 m/min. Plasma treatment was carried out.

[0020] After treatment is a film after coating processing with the same approach as pretreatment O2 It carried out by carrying out plasma treatment. In addition, in this example, after the film after pretreatment rolled round by the film rolling-up roll 10 having carried out hard flow rotation of the film advance roll 9 and the film rolling-up roll 10 and rolling it round on the film advance roll 9 again, it performed coating processing with the above. Moreover, after treatment was performed similarly.

[0021] While measuring the amount of oxygen transparency using oxygen transmissometry equipment (the product made from MOCON, OX-TRAN100) and evaluating oxygen gas barrier property about the sample of the produced gas barrier property film, the amount of steam transparency was measured based on JIS-Z0208, and steam barrier property was evaluated. Moreover, total light transmission was measured about transparency and permeability evaluated [60% or more of thing] O and less than 40% of thing for transparency O, and 40% or more less than 60% of thing as x.

[0022] The production conditions of the produced sample etc. are shown in Table 3, and a performance-evaluation test result is shown in Table 4, drawing 3 , and drawing 4 . Sample No.0 of Table 4 shows the gas barrier property of an unsettled PET film for a comparison. Although improvement in gas barrier property is accepted when drawing 3 compares the effectiveness of pretreatment and after treatment, No.1-3 were compared and coating processing is performed without pretreating (No.1), the effectiveness is small and it turns out that gas barrier property is inferior as compared with No.2 which pretreated. From this, it can check that pretreatment is processing effective in improvement in gas barrier property. Moreover, in No.3 which performed after treatment, gas barrier property is improving further.

[0023] Next, in the case (No.3-5) where impression power is changed as other conditions being fixed, although the gas barrier property of No.4 which processed by 50W is low, this is because thickness is as thin as 20nm. Moreover, in the example (7 No.3, 8) to which the processing time was changed, although it reaches No.7 and the gas barrier property of 8 is bad, this is because [thickness being too thick and becoming easy to produce a crack on a front face] the processing time is long.

[0024] Next, O2 to introduce When changing a quantity of gas flow (9 No.3, 10), by change of a quantity of gas flow, the big change to barrier property was not seen, but all showed good gas barrier property. Drawing 4 is O2 to the thickness coated about the sample of No.3-10. And the barrier property of a steam is compared. When thickness is 40-60nm, good gas barrier property is shown, but if thickness becomes thick more than it, barrier property will fall. Since the film is thick, this is considered to be to become easy to produce a crack on a front face, and for barrier property to fall to it. The film thickness on which gas barrier property acts effectively from the above result is nearly 40-60nm.

[0025]

[Table 3]

表 3 試験条件

試料 No.	前処理 の有無	コーティング処理								後処理 の有無
		圧 力 (Torr)	流量 (ml/min)		印加電 力 (W)	温 度 (℃)	時 間 (sec)	膜 厚 (nm)	SiO _x の x の値	
			He	O ₂						
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	無	760	2000	10	200	30	1	50	1.72	無
2	有	760	2000	10	200	30	1	50	1.69	無
3	有	760	2000	10	200	30	1	50	1.92	有
4	有	760	2000	10	50	30	1	20	1.94	有
5	有	760	2000	10	100	30	1	40	1.94	有
6	有	760	2000	10	300	30	1	60	1.92	有
7	有	760	2000	10	200	30	3	130	1.90	有
8	有	760	2000	10	200	30	5	200	1.89	有
9	有	760	2000	5	200	30	1	50	1.87	有
10	有	760	2000	20	200	30	1	50	1.99	有

(コーティング処理時のHMD SOは 5 ml/min)

前処理条件: 印加電力 100W、酸素ガス流量 10 ml/min、処理温度 30℃、処理時間 1 sec

後処理条件: 印加電力 100W、酸素ガス流量 10 ml/min、処理温度 30℃、処理時間 1 sec

[0026]

[Table 4]

表 4 性能評価結果

試料 No.	酸素透過量 (ml/m ² /day)		水蒸気透過量 (g/m ² /day)		透明性
	直 後	10日後	直 後	10日後	
0	63.5	—	45.0	—	—
1	25.0	26.0	20.2	20.5	◎
2	5.2	4.5	4.6	3.9	◎
3	1.4	1.4	2.6	2.7	◎
4	5.6	6.0	7.1	7.3	◎
5	1.6	1.6	2.8	2.8	◎
6	1.5	1.5	2.8	2.9	◎
7	11.0	11.9	9.1	9.0	○
8	25.7	28.1	21.1	24.9	○
9	1.3	1.2	2.5	2.5	◎
10	1.3	1.5	2.4	2.6	◎

試料 No. 0 は未処理のPETフィルム

[0027]

[Effect of the Invention] According to the approach of this invention, the oxidation silicon film can be made to form with sufficient operability comparatively simply with the CVD method using the glow plasma generated by atmospheric pressure and the pressure of the near by using the organosilicon compound of a liquid as a raw material on the high polymer film. Moreover, by performing suitable pretreatment and/or after treatment, it is possible to manufacture the film which was further excellent in gas barrier property, and the performance degradation according [the gas barrier property of these films] to time amount progress is not seen, either.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.